

Searching PAJ

第1頁・共1頁

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-156605

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

G02B 5/02  
G02B 5/30  
G02F 1/1335

(21)Application number : 2001-357945

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.2001

(72)Inventor : MOTO TAKAHIRO

(54) LIGHT SCATTERING FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarizing plate with which thickness of a liquid crystal display device is not increased, a viewing angle of the device is widened, any lowering of contrast, any reversal of gray scale or of black and white, any hue variation and so on are hardly caused by viewing angle variation when applied to the device, which is furthermore free from hard spot-like planar defect and brings about a display screen with excellent quality and planar uniformity when applied to the liquid crystal display device, a light scattering film used for the polarizing plate and the liquid crystal display device equipped with the polarizing plate.

SOLUTION: In the light scattering film having a light scattering layer comprising a translucent scattering agent dispersed in a translucent resin binder with a refractive index different from that of the binder on a transparent substrate, the light scattering layer has 15-80% internal haze value  $h_i$  caused by internal diffusion, a particle size distribution curve of the translucent scattering agent contained in the light scattering layer has two or more peaks and a group of particles exhibiting a peak with the largest particle diameter satisfies a specified condition. The polarizing plate and the liquid crystal display device using the light scattering film are described.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.08.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-156605

(P2003-156605A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード(参考)
G 0 2 B 5/02		G 0 2 B 5/02	B 2 H 0 4 2
			C 2 H 0 4 9
	5/30	5/30	2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/1335		G 0 2 F 1/1335	
	5 1 0		5 1 0
		審査請求 未請求 請求項の数11	OL (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-357945(P2001-357945)

(22) 出願日 平成13年11月22日 (2001.11.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 本 隆裕

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光散乱フィルム、偏光板およびそれを用いた液晶表示装置

## (57) 【要約】

【課題】 液晶表示装置の厚みを厚くすることなく、視野角を拡大し、視角変化によるコントラスト低下、階調または黑白反転、色相変化等がほとんど発生することがなく、しかもブツ状の面状欠陥がなく、液晶表示装置に適用したときに、品位および面状均一性に優れた表示画面を与える偏光板、上記偏光板に用いられる光散乱フィルム、および上記偏光板を備えた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 透明基材上に、透光性樹脂バインダーに該バインダーと屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層を有する光散乱フィルムにおいて、光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値  $h_i$  が15～80%であり、光散乱層に含有される透光性拡散剤の粒度分布曲線が二つ以上のピークを有し、粒径が最も大きいピークを示す粒子群が特定の条件を満たす光散乱フィルム、それを用いた偏光板および液晶表示装置。

(2)

特開2003-156605

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上に、透光性樹脂バインダーに該バインダーと屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層を有する光散乱フィルムにおいて、光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 $h_1$ が15～80%であり、光散乱層に含有される透光性拡散剤の粒度分布曲線が二つ以上のピークを有し、粒径が最も大きいピークを示す粒子群が下記の条件(i)～(iii)を満たすことを特徴とする光散乱フィルム。

(i) コールター法で測定した数平均粒径が2.0～3.8 $\mu$ mの範囲にあること。

(ii) 数平均粒径より3.0 $\mu$ m以上大きな粗大粒子を含有する割合が5個/1 $\times 10^8$ 個未満であること。

(iii) 粒径の標準偏差が該数平均粒径の25%以下であること。

【請求項2】 内部拡散による内部ヘイズ値 $h_1$ が、35～70%であることを特徴とする請求項1に記載の光散乱フィルム。

【請求項3】 光散乱層の表面凹凸による表面ヘイズ値 $h_s$ が、0.5～30%であることを特徴とする請求項1または2に記載の光散乱フィルム。

【請求項4】 光散乱層の表面凹凸による表面ヘイズ値 $h_s$ と光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 $h_1$ との和が、30～90%であることを特徴とする請求項3に記載の光散乱フィルム。

【請求項5】 光散乱層の透光性樹脂バインダーが、3個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレートモノマーを含有する組成物の熱硬化物または電離放射線硬化物であり、かつバインダーの屈折率が1.51～2.00の範囲にあることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光散乱フィルム。

【請求項6】 光散乱層の表面凹凸の表面粗さ $R_a$ が、0.02～1.00 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光散乱フィルム。

【請求項7】 光散乱層における透光性樹脂バインダーと透光性拡散剤との屈折率の差 $\Delta n$ が、0.02～0.80であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光散乱フィルム。

【請求項8】 液晶性化合物からなる光学異方性層、偏光子および光散乱フィルムを有する偏光板において、該光散乱フィルムが請求項1～7のいずれかに記載の光散乱フィルムであることを特徴とする偏光板。

【請求項9】 液晶性化合物がディスコティック化合物であることを特徴とする請求項8に記載の偏光板。

【請求項10】 光学異方性層と偏光子の間及び偏光子と光散乱層の間にそれぞれ少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムを有することを特徴とする請求項8または9に記載の偏光板。

【請求項11】 請求項8～10のいずれかに記載の偏光板の光学異方性層側を液晶セル面に配置したことを特徴

とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、光散乱フィルム、偏光板、および該偏光板を用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。液晶表示装置の表示品位上の欠点は狭い視野角と外光の写り込みであり、これらの欠点のないものが望まれ、加えて面状欠陥のないものが望まれている。視野角に関しては、現在主流であるTNモードTFT液晶表示装置において、特開平8-50206号公報、特開平7-191217号公報、および欧州特許0911656A2号明細書に記載のように光学補償フィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入し、極めて広視野角の液晶表示装置が実現されている。ところが、上記液晶表示装置はパネルの下方方向の階調反転が生じるという問題が残っていた。この問題に対して、特許第2822983号には光拡散手段を、特開2001-33783号公報には光軸交換板を、および特開2001-56461号公報には出射光を拡散する光学手段を、視認側表面に設けることで著しく表示品位が改善されることが提案されている。しかしながら、これらに記載の具体的手段は高度に制御されたレンズ構造、あるいは回折構造を有する光拡散手段であり、高価、かつ大量生産が非常に困難であった。

【0003】安価、かつ大量生産可能な光散乱フィルムとしては、例えば特開平6-18706号公報、特開平10-20103号公報等の開示されるように、透明基材フィルムの表面に、二酸化ケイ素(シリカ)等のフィラーを含む樹脂を塗工して形成したもの、その他特開平11-160505号公報、特開平11-305010号公報、特開平11-326608号公報、特開2000-121809号公報、特開2000-180611号公報、および特開2000-338310号公報等で提案されたものが挙げられる。しかしながら、これらのように塗工により光散乱層を形成しようとするフィルム全面にブツ状の面状欠陥を引き起こすことが分かった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特に偏光子および液晶性化合物からなる光学異方性層とを有する偏光板に用いると、視野角(特に下方視野角)を拡大し、視角変化によるコントラスト低下、階調または黒白反転、色相変化等がほとんど発生することがなく、しかもブツ状の面状欠陥がなく、液晶表示装置に適用したときに、品位および面状均一性に優れた表示画面を与える光散乱フィルム及びそれを用いた偏光板を提供することにある。本発明の他の目的は、上記性能に優れた安価な偏光板を備えた液晶表示装置を提供することにある。

(3)

特開2003-156605

3

4

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構成の光散乱フィルム、偏光板、および液晶表示装置により達成される。

1. 透明基材上に、透光性樹脂バインダーに該バインダーと屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層を有する光散乱フィルムにおいて、光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 $h_i$ が15～80%であり、光散乱層に含有される透光性拡散剤の粒度分布曲線が二つ以上のピークを有し、粒径が最も大きいピークを示す粒子群が下記の条件(i)～(iii)を満たすことを特徴とする光散乱フィルム。

(i) コールター法で測定した数平均粒径が2.0～3.8 $\mu$ mの範囲にあること。

(ii) 数平均粒径より3.0 $\mu$ m以上大きな粗大粒子を含有する割合が5個/1 $\times$ 10<sup>8</sup>個未満であること。

(iii) 粒径の標準偏差が該数平均粒径の25%以下であること。

2. 内部拡散による内部ヘイズ値 $h_i$ が、35～70%であることを特徴とする上記1に記載の光散乱フィルム。

3. 光散乱層の表面凹凸による表面ヘイズ値 $h_s$ が、0.5～30%であることを特徴とする上記1または2に記載の光散乱フィルム。

4. 光散乱層の表面凹凸による表面ヘイズ値 $h_s$ と光散乱層の内部拡散による内部ヘイズ値 $h_i$ との和が、30～90%であることを特徴とする上記3に記載の光散乱フィルム。

5. 光散乱層の透光性樹脂バインダーが、3個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレートモノマーを含有する組成物の熱硬化物または電離放射線硬化物であり、かつバインダーの屈折率が1.51～2.00の範囲にあることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の光散乱フィルム。

6. 光散乱層の表面凹凸の表面粗さ $R_a$ が、0.02～1.00 $\mu$ mであることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の光散乱フィルム。

7. 光散乱層における透光性樹脂バインダーと透光性拡散剤との屈折率の差 $\Delta n$ が、0.02～0.80であることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の光散乱フィルム。

8. 液晶性化合物からなる光学異方性層、偏光子および光散乱フィルムを有する偏光板において、該光散乱フィルムが上記1～7のいずれかに記載の光散乱フィルムであることを特徴とする偏光板。

9. 液晶性化合物がディスコティック化合物であることを特徴とする上記8に記載の偏光板。

10. 光学異方性層と偏光子の間及び偏光子と光散乱層の間にそれぞれ少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムを有することを特徴とする上記8または9に記

載の偏光板。

11. 上記8～10のいずれかに記載の偏光板の光学異方性層側を液晶セル面に配置したことを特徴とする液晶表示装置。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、偏光板全面のブツ状の面状欠陥が光拡散層に添加する粒子の粗大粒子や環境等から混入した異物の混入等に起因すること、および光拡散層の内部散乱と表面散乱の添加粒子の粒径や粒度分布に対する許容度が狭いことを見いだしたことに基づくものである。以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明の偏光板は、液晶性化合物から成る光学異方性層、偏光子、および透光性樹脂バインダーに該樹脂バインダーと屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層を有する光散乱フィルムを含んでなる。本発明の好ましい偏光板の層構成の概略断面図を図1に模式的に示した。透明基材フィルム2の一方の面(図において上面)に、光散乱層5が積層され、透明基材フィルム2の反対面(図においては下面)に、偏光子6、透明基材フィルム7及び光学異方性層8が積層されている。本発明の光散乱フィルムは、透明基材フィルム2の一方の面(図において上面)に光散乱層5が積層された構造体に相当する。なお、本発明の偏光板の層構成は、図1に示されているものに制限されず、多くのバリエーションがあることは勿論のことである。以下、図1に基づいて本発明の偏光板を構成する各層について説明する。

【0007】〔光散乱層〕本発明の偏光板に設けられる光散乱層5は、光を拡散させ以下に示す光学異方性層と組み合わせることで液晶ディスプレイの下方方向の視野角を拡大させるための層である。光散乱層5としては、上記したように、透光性樹脂バインダーに、該樹脂と屈折率が異なる透光性拡散剤が分散した光散乱層5であり、いわゆる内部光散乱層である。このような構成であれば内部に屈折率分布を有していてもよい。本発明の偏光板に内部光散乱層を用いる方法について具体的に記載する。

【0008】光散乱層5の内部拡散による内部ヘイズ値 $h_i$ は15～80%であり、これにより液晶表示装置の下方視野角を改善することができ、かつ面ギラを低下させることができる。ここで、面ギラとは、いわゆるシンチレーションであり、キラキラ光る輝きが発生する現象をいう。光散乱層5の表面のヘイズ値 $h_s$ は、低いほど表示のボケを小さくして明瞭なディスプレイ表示を得ることができるが、ヘイズ値が低すぎると映り込み及び面ギラが発生する。反対に、高すぎると白っぽくなり白化(黒温度低下)が起こる。このような観点から、表面ヘイズ値 $h_s$ は、0.5～30%が好ましく、3～20%が更に好ましく、7～15%が最も好ましい。また、表面ヘイズ値 $h_s$ を最適にしても内部ヘイズ値 $h_i$ が低いと面ギラが発生し易い。面ギラの発生を低下させる観

(4)

特開2003-156605

5

点から、光散乱層5の内部ヘイズ値 $h_i$ は、好ましくは35〜70%、より好ましくは40〜60%である。

【0009】さらに、本発明の偏光板では、光散乱層5における表面ヘイズ値 $h_s$ と内部ヘイズ値 $h_i$ との和が30〜90%となるように光散乱層5を形成することにより、面ギラ発生抑制の点で、更に大きな効果を得ることができる。

【0010】表面ヘイズ値 $h_s$ は、通常、光散乱層5中に含有する微粒子により樹脂層表面に適度な凹凸を設けることにより所望の値とすることができ、これが好ましい形態である。

【0011】表面ヘイズ値 $h_s$ を所望の値とするには、光散乱層の表面に微細な凹凸を形成することが好ましい。具体的には、光散乱層の表面に表面粗さ $R_a$ が0.02〜1.00 $\mu\text{m}$ の凹凸を形成することが好ましい。このような微細な凹凸を付与するには、透明基材フィルム2に対して、透光性拡散剤3と透光性樹脂バインダー4との混合物の塗布液を塗布し、形成された塗布層の上に、表面に表面粗さ $R_a$ が0.02〜1.00 $\mu\text{m}$ の微細な凹凸を有する賦型フィルムを、該表面が前記塗布層に接するように積層し、透光性樹脂バインダー4が電子線あるいは紫外線硬化型樹脂の場合は、電子線あるいは紫外線を賦型フィルムを介して照射して硬化した後に、一方透光性樹脂バインダー4が溶剤乾燥型樹脂の場合は、加熱、乾燥した後に、賦型フィルムを光散乱層5から剥離することによって、光散乱層表面に凹凸が形成される。即ち、このような方法で、散乱層5表面に、賦型フィルムに予め形成されている表面粗さ $R_a$ が0.02〜1.00 $\mu\text{m}$ の細かな凹凸が転写される。また、別法として、所望の $R_a$ 値は、塗布液の塗布量（完成後の樹脂厚み）と拡散剤粒径、粒度分布によっても調整することができる。

【0012】内部ヘイズ値 $h_i$ 、表面ヘイズ値 $h_s$ およびこれらの値の和を上記のようにするためには、散乱層5を構成する透光性樹脂バインダー4の屈折率と透光性拡散剤3の屈折率の差 $\Delta n$ が0.02〜0.80であることが好ましい。屈折率差 $\Delta n$ が0.01以下であると、散乱層5における光拡散性を発現するには非常に多くの拡散剤である透光性拡散剤を透光性樹脂バインダー中に含有させなければならず、このようにすると散乱層5の透明基材フィルム2への接着性及び塗工適性が悪化する。また、 $\Delta n$ が0.81以上の場合は、透光性樹脂バインダー4中の透光性拡散剤3の含有量が少なくなり、均一に適度な凹凸を持つ散乱層5が得られず、いずれにせよ好ましくない。

【0013】光散乱層5には、少なくとも1種類以上の透光性樹脂粒子が拡散剤として用いられる。その中で最も大きい粒子群の平均粒径はコールター法による数平均粒径で2.0〜3.8 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは2.3〜3.5 $\mu\text{m}$ である。これが2.0 $\mu\text{m}$ 未満だと

6

光散乱性に劣り、好ましくない。3.8 $\mu\text{m}$ を超えると散乱層5の内部における拡散効果が減少するため内部ヘイズ値が低下し面ギラが発生しやすく、更に膜厚が厚くなるため透光性樹脂バインダー4の製造過程における硬化収縮が増大し、割れやカールを生じる等のトラブルが発生し、好ましくない。さらに、透過像鮮明性も悪化する。また、樹脂粒子の最も大きい粒子群の粒度分布は、粒径の標準偏差が数平均粒径の25%以下であることが好ましく、20%以下がより好ましい。これが25%を超えると、各樹脂粒子に対するバインダーの被覆形態が不均一になり、所望の表面凹凸を形成できない。

【0014】また、樹脂粒子の最も大きい粒子群は、粒径が数平均粒径より3.0 $\mu\text{m}$ 以上大きな粗大粒子を含有する割合が5個/1 $\times 10^8$ 個未満であることが好ましい。このような粗大粒子は、本発明の光拡散性偏光板においては、ブツ状の面状欠陥の核になることから、望ましくは一切含まれないことがより好ましい。これが5個/1 $\times 10^8$ 個以上では、1 $\text{m}^2$ あたりのブツ状欠陥数が許容レベルを超えてしまい、本発明の光拡散性偏光板の製造得率が悪化し、好ましくない。

【0015】内部ヘイズ値 $h_i$ 、表面ヘイズ値 $h_s$ およびこれらの値の和を上記のように調整する方法としては、例えば、透光性拡散剤3と透光性樹脂バインダー4との比であるフィラー（P）/バインダー（V）比を調整する方法、P、Vの屈折率差を調整する方法、溶剤の種類を調整する方法等が挙げられる。

【0016】散乱層5を構成する透光性樹脂バインダー4としては、主として紫外線・電子線によって硬化する樹脂、即ち、電離放射線硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂に熱可塑性樹脂と溶剤を混合したもの、熱硬化型樹脂の3種類が使用される。ここで、電離放射線硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂および熱硬化型樹脂は、被膜形成成分としての硬化前のモノマー、オリゴマー状の化合物、あるいはプレポリマーを含有する樹脂組成物を意味している。

【0017】電離放射線硬化型樹脂の被膜形成成分は、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の（メタ）アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマー；及び反応性希釈剤としてエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、ポリメチロールアロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサジオール（メタ）アクリレート、トリアロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ

(5)

特開2003-156605

7

(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ  
(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ  
(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メ  
タ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用  
できる。更に、上記電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化  
型樹脂とするには、この中に光重合開始剤としてアセト  
フェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルペ  
ンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチル  
チウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光  
増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、ボ  
リ-n-ブチルホソフィン等を混合すればよい。特に本  
発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モ  
ノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)  
アクリレート等を混合するのが好ましい。

【0018】更に、散乱層5を形成するための透光性樹  
脂バインダー4として、上記した電離放射線硬化型樹脂  
に溶剤乾燥型樹脂が含まれていてもよい。溶剤乾燥型  
樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放  
射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種  
類は特に制限されないが、透明基材フィルム2として後  
述するTAC等のセルロース系樹脂を用いるときには、  
電離放射線硬化型樹脂に含有される溶剤乾燥型樹脂に  
は、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロース  
アセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチル  
セルロース等のセルロース系樹脂が塗膜の密着性及び透  
明性の点で有利である。その理由は、例えば上記のセル  
ロース系樹脂に溶媒として好ましいトルエンを使用した  
場合に、透明基材フィルム2であるポリアセチルセルロ  
ースの非溶解性の溶剤であるトルエンを用いるにも拘ら  
ず、透明基材フィルム2にこの溶剤乾燥型樹脂を含む塗  
料の塗布を行っても、透明基材フィルム2と塗膜樹脂と  
の密着性を良好にすることができ、しかもこのトルエン  
は、透明基材フィルムであるポリアセチルセルロースを  
溶解しないので、該透明基材フィルム2表面は白化せ  
ず、透明性が保たれるという利点があるからである。

【0019】更に、次のように、電離放射線硬化型樹脂  
に溶剤乾燥型樹脂を含ませる利点がある。電離放射線硬  
化型樹脂をメタリングロールを有するロールコートで透  
明基材フィルム2に塗布する場合、メタリングロール表  
面の液状残留樹脂膜が流動して経時で筋やムラ等にな  
り、これらが塗布面に再転移して塗布面に筋やムラ等の  
欠点を生じるが、上記のように電離放射線硬化型樹脂組  
成物に溶剤乾燥型樹脂を含ませると、このような塗布面  
の塗膜欠陥を防ぐことができる。

【0020】上記のような電離放射線硬化型樹脂の硬化  
方法としては、前記電離放射線硬化型樹脂硬化方法は通  
常の硬化方法、即ち、電子線又は紫外線の照射によって  
硬化することができる。具体的には、数十KeVのエネル  
ギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合  
には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボン

8

アーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光  
線から発する紫外線等が利用できる。

【0021】電離放射線硬化型樹脂に混合される熱可塑  
性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリル  
フタレート樹脂、メラニン樹脂、グアニミン樹脂、不飽  
和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹  
脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹  
脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が使用され、こ  
れらの樹脂に必要に応じて架橋剤、重合開始剤等の硬化  
剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等を加えて使用す  
る。

【0022】散乱層5に含有させる透光性拡散剤3とし  
ては、プラスチックビーズが好適であり、特に透明度が  
高く、透光性樹脂バインダー4との屈折率差が前述のよ  
うな数値になるものが好ましい。プラスチックビーズと  
しては、スチレンビーズ(屈折率1.60)、架橋スチ  
レンビーズ(屈折率1.61)、ベンゾグアニミンビーズ  
(屈折率1.68)、メラミンビーズ(屈折率1.57)、  
アクリルビーズ(屈折率1.49)、PMMAビ  
ーズ(屈折率1.49)、アクリルスチレンビーズ  
(屈折率1.54)、ポリカーボネートビーズ(屈折率  
1.57)、ポリエチレンビーズ(屈折率1.49)、  
塩化ビニルビーズ(屈折率1.60)等が用いられる。  
これらのプラスチックビーズの粒径は、1.0~3.8  
 $\mu\text{m}$ のものを適宜選択して用いる。

【0023】上記のような有機フィラーとしての透光性  
拡散剤3を添加する際には、硬化前の樹脂中で有機フィ  
ラーが沈降し易いので、沈降防止のために、さらに屈折  
率調整のためにアルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、チ  
タン、インジウム、及び錫から選ばれる金属の酸化物超  
微粒子あるいはケイ素の酸化物超微粒子を添加すること  
ができる。光散乱層のバインダーはこれら酸化物超微粒  
子と3個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)ア  
クリレートモノマーとの混合物を含有する組成物の熱硬  
化物または電離放射線硬化物であることが好ましく、塗  
膜の透明性が損なわないためにバインダーの屈折率が  
1.51~2.00の範囲にあることが好ましい。特に  
2.00より大きいと反射光に色がつき品位が悪くな  
る。

【0024】ここで、一般に、電離放射線硬化型樹脂の  
硬化樹脂の屈折率は1.51~2.00で、ガラスと同  
程度であるが、透光性拡散剤3の屈折率との比較におい  
て、用いる硬化樹脂の屈折率が低い場合には、透光性樹  
脂バインダー4に、屈折率の高い微粒子である $\text{TiO}_2$   
(屈折率: 2.3~2.7)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (屈折率: 1.87)、 $\text{La}_2\text{O}_3$ (屈折率: 1.95)、 $\text{ZrO}_2$ (屈折  
率: 2.05)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (屈折率: 1.63)等を塗  
膜の拡散性を保持できる程度に加えて、屈折率を上げて  
調整することができる。

【0025】光散乱層5が形成される透明基材フィルム

9

2の素材としては、透明樹脂フィルム、透明樹脂板、透明樹脂シートや透明ガラスが挙げられる。透明樹脂フィルムとしては、トリアセテートセルロース（TAC）フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリルロニトリルフィルム等が使用できる。また、厚さは通常25～1000μm程度である。

【0026】本発明の偏光板を液晶表示装置に適用する場合、透明基材フィルム2には、複屈折がないTACが、散乱フィルムと偏光素子との積層を可能とし（詳しくは後述する）、更にその散乱フィルムを用いて表示品位の優れた表示装置を得ることができるので、特に好ましい。以上、光散乱層について説明した。次に、本発明の偏光板を構成する光学異方性層について説明する。

【0027】〔光学異方性層〕光学異方性層は液晶性化合物を含んでなる。

（液晶性化合物）本発明の偏光板に用いられる液晶性化合物はディスコティック化合物（ディスコティック液晶）が好ましく用いられる。ディスコティック液晶の例としては、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett. A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohnéらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。ディスコティック液晶は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等が末端基として置換され、これらが放射線状にのびた構造であり、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。

【0028】また、本発明において、液晶性化合物からなる光学異方性層の「液晶性化合物」は、本発明の偏光板を構成する光学異方性層において、液晶性である必要はなく、例えば、上記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等

(6)

特開2003-156605

10

で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失って光学異方性層を形成していてもよい。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平8-50206号公報に記載されている。

【0029】本発明の偏光板を構成する光学異方性層は、好ましくはディスコティック構造を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であって、そしてディスコティック構造の面が、透明基材面に対して傾き、且つ該ディスコティック構造の面と透明基材面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化していることが好ましい。

【0030】上記ディスコティック構造の面の角度（傾斜角）は、一般に、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。上記傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。更に、傾斜角の変化としては、連続的增加、連続的減少、間欠的增加、間欠的減少、連続的增加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化等を挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。更に、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に増加することが好ましい。

【0031】上記光学異方層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方層は、ディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相-固相転移温度としては、70～300℃が好ましく、特に70～170℃が好ましい。

【0032】光学異方性層の透明基材フィルム7側のディスコティック構造の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、反対面側（空気側）のディスコティック構造の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいはディスコティック化合物とともに使用する他の化合物（例、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー）を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も上記選択により調整することができる。

【0033】上記可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマ



(7)

特開2003-156605

11

ーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に1〜50質量%（好ましくは5〜30質量%）の量にて使用される。

【0034】ディスコティック化合物とともに使用される上記ポリマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、液晶性ディスコティック化合物の配向を阻害しないように、ディスコティック化合物に対して一般に0.1〜10質量%（好ましくは0.1〜8質量%、特に好ましくは0.1〜5質量%）の量で使用される。

【0035】本発明で用いられる液晶性化合物からなる光学異方性層は、透明基材フィルム7としてのセルロースアセテートフィルム、その上に設けられた配向膜の上に配置される。配向膜は架橋されたポリマーからなるラビング処理された膜である。本発明で用いられる配向膜の好ましい例としては、図1に示した構成や特開平9-152509号公報に記載の配向膜が挙げられる。

【0036】（透明基材フィルム）上記透明基材フィルム7としてのセルロースアセテートフィルムとしては、酢化度が59.0〜61.5%であるセルロースアセテートが好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースアセテートの粘度平均重合度（DP）は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、上記セルロースアセテートは、分子量分布が狭いことが好ましく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる多分散性指数Mw/Mn（Mwは質量平均分子量、Mnは数平均分子量）としては、1.0〜1.7であることが好ましく、1.3〜1.65であることがさらに好ましく、1.4〜1.6であることが最も好ましい。

【0037】一般に、セルロースアセテートの2, 3, 6位の水酸基は全体の置換度の1/3づつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明ではセルロースアセテートの6位水

12

酸基の置換度が、2, 3位に比べて多いセルロースアセテートを用いることもできる。上記セルロースアセテートの場合、6位水酸基が多いときは、全体の置換度に対して6位の水酸基が32%以上アセチル基で置換されていることが好ましく、更には33%以上、特に34%以上であることが好ましい。さらにセルロースアセテートの6位アセチル基の置換度が0.88以上であることが好ましい。セルロースアセテートとして、特開平11-5851号公報記載の段落0043〜0044の実施例【合成例1】、0048〜0049の【合成例2】、0051〜0052の【合成例3】の方法で得られたセルロースアセテートを用いることができる。

【0038】セルロースアセテートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することが好ましい。

【0039】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2〜20であることが好ましく、2〜12であることがより好ましく、2〜8であることがさらに好ましく、2〜6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、（a）縮合環を形成する場合、（b）単結合で直接結合する場合および（c）連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。結合関係は、（a）〜（c）のいずれでもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。

【0040】上記芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ビリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ビリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。このようなレターデーション上昇剤は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01〜20質量部の範囲で、好ましくは0.05〜15質量部の範囲



13

で、より好ましくは0.1~10質量部の範囲で使用される。二種類以上のレターデーション上昇剤を併用してもよい。レターデーション上昇剤の具体例としては、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、PCT/JPO0/02619号明細書に記載の化合物が挙げられる。

【0041】以上述べたセルロースアセテートフィルムの製造方法について説明する。上記セルロースアセテートフィルムは、ソルベントキャスト法によりを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドーブ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエーテル、炭素原子数が3~12のケトン、炭素原子数が3~12のエステルおよび炭素原子数が1~6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-CO-および-CO-O-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0042】炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネールが含まれる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびベンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25~75モル%であることが好ましく、30~70モル%であることがより好ましく、35~65モル%であることがさらに好ましく、40~60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0043】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常

(8)

特開2003-156605

14

温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10~40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10~30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0~40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40度以上であり、好ましくは60~200度であり、さらに好ましくは80~110度である。

【0044】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドーブは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0045】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10~40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10~30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

15

【0046】次に、混合物を $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ $-75^{\circ}\text{C}$ ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却開始から最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0047】さらに、これを $0^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ ）に加熱すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加熱してもよい。加熱速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加熱速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加熱速度は、加熱を開始する時の温度と最終的な加熱温度との差を加熱を開始してから最終的な加熱温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加熱の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0048】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加熱操作において、冷却時に加圧し、加熱時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、 $3^{\circ}\text{C}$ 近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス $10^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で保つ必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液温度や使用する有機溶媒により異なる。

【0049】調製したセルロースアセテート溶液（ド

(9)

特開2003-156605

16

ブ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18～35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに $100^{\circ}\text{C}$ から $160^{\circ}\text{C}$ まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0050】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて2層以上の流延でフィルム化することもできる。この場合、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを作製することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

【0051】2層以上の複数のセルロースアセテート液を流延する場合、複数のセルロースアセテート溶液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号などの公報に記載の方法が適用できる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、そ

(10)

特開2003-156605

17

18

の高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルム流延方法でもよい。

【0052】或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号に記載されている方法である。流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアセテート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアセテート層に機能を持たせるために、その機能に匹敵したセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらにセルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0053】従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出すことができ、平面性も良好し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0054】セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するため、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1~25質量%であることが好ましく、1~20質量%であること

がさらに好ましく、3~15質量%であることが最も好ましい。

【0055】セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化水素分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕捉剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調整する溶液（ドープ）の0.01~1質量%であることが好ましく、0.01~0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が質量%を超えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（しみ出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジリアミン（TBA）を挙げることができる。

【0056】セルロースアセテートフィルムの熱伝導性を向上させるために様々な高熱伝導性粒子を使用することができる。高熱伝導性粒子としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化マグネシウム、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭素、ダイヤモンド、金属等を挙げることができる。フィルムの透明性を損なわないために、透明な粒子を使用することが望ましい。高熱伝導性粒子のセルロースアセテートフィルムへの配合量は、セルロースアセテート100質量部に対して5~100質量部の範囲で充填するのがよい。配合量が5質量部未満であると熱伝導の向上が乏しく、また100質量部を超える充填は、生産性の面で困難かつセルロースアセテートフィルムが脆いものになってしまう。高熱伝導性粒子の平均粒径は0.05~80μm、好ましくは0.1~10μmが好ましい。球状の粒子を用いてもよいし、針状の粒子を用いてもよい。

【0057】セルロースアセテートフィルムは、吸湿膨張を低減させるために、延伸処理されることが好ましい。延伸することにより、延伸方向の吸湿膨張が低減できるので、面内すべての方向で歪みを低減するために二軸延伸することが更に好ましい。二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸法が好ましく、ドープを流延した後、バンドもしくはドラムより剥ぎ取り、幅方向（長手方向）に延伸した後、長手方向（幅方向）に延伸される。

【0058】幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などの各公報に記載されている。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好まし

(11)

特開2003-156605

19

20

い。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥き取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの中をテンターで保持しながら搬送して、テンターの中を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。フィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、5～50%が好ましく、さらに好ましくは10～40%、最も好ましくは15～35%である。

【0059】これら流延から乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明のセルロースアセテートフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0060】吸湿膨張係数の測定方法について以下に示す。作製したポリマーフィルムから幅5mm、長さ20mmの試料を切り出し、片方の端を固定して25度、20%RHの雰囲気下によら下げた。他方の端に0.5gの重りをぶら下げて、一定時間放置した。次に、一定温度のまま、湿度を80%RHにして、長さの変形量を測定した。測定は同一試料につき10サンプル行い、平均値を採用した。上記吸湿による寸度変化は、ポリマーフィルム中の自由体積を小さくすればよいことを見出した。該自由体積を大きく左右するのは、製膜時の残留溶剤量であり、少ない方が寸度変化は少ない。残留溶剤を減らすための一般的な手法は、高温かつ長時間で乾燥することであるが、あまり長時間であると、当然のことながら生産性が落ちるため、0.01～1質量%であることが好ましく、0.02～0.07質量%が更に好ましく、最も好ましいのは、0.03～0.05質量%である。上記残留溶剤量を制御することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することが可能となる。また、上記吸湿による寸度変化を小さくする方法として、疎水性を有する化合物を添加することが好ましい。疎水性を有する素材としては、分子中にアルキル基やフェニル基のような疎水基を有する素材であれば特に制限はないが、後述の可塑性や劣化防止剤の中で該当する素材が特に好ましく用いられる。添加量は調整する溶液（ドープ）の0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がさらに好ましく、1～3質量%が最も好ましい。

【0061】セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカ

リ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましく利用される。フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を $T_g$ 以下、具体的には150度以下とすることが好ましい。偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。表面エネルギーは55mN/m以上であることが好ましく、60mN/m以上75mN/m以下であることが更に好ましい。以下、アルカリ鹸化処理を例に、具体的に説明する。フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N～3.0Nであることが好ましく、0.5N～2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温～90度の範囲が好ましく、40度～70度がさらに好ましい。固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989. 12. 10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0062】〔偏光子〕次に、本発明の偏光板を構成する偏光子について説明する。偏光子としては、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜が挙げられる。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造することができる。

【0063】〔偏光板を構成するその他の層〕偏光板の偏光子には、その両側に二枚の透明保護膜を配置することができる。これらの保護膜の内、一つは光学異方性層との間に存在する透明基材フィルム7として好ましく用いられる上記したセルロースアセテートフィルムを兼ねることができ、他方の保護膜は光散乱層との間に存在する透明基材フィルム2として好ましく用いられるセルロースアセテートフィルムを兼ねることができる。保護膜であるセルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光子の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。偏光板の生産性には保護フィルムの透湿性が重要である。偏光子と保護フィルムは水系接着剤で貼り合わされており、この接着剤溶剤は保護フィルムのなかを拡散すること乾燥されるからである。保護フィルムの透湿性が

21

高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示装置の使用環境（高温下）により、水分が偏光膜中に入ることによって偏光能が低下する。保護フィルムの透湿性は、ポリマーフィルム（および重合性液晶化合物）の厚み、自由体積、親疎水性等により決定される。偏光板の保護フィルムの透湿性は、 $100 \sim 1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$ であることが好ましく、 $300 \sim 700 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$ であることが更に好ましい。保護フィルムの厚みは、製膜の場合、リップ流量とラインスピード、あるいは、延伸、圧縮により調整することができる。使用する主素材により透湿性が異なるので、厚み調整により好ましい範囲にすることが可能である。保護フィルムの自由体積は、製膜の場合、乾燥温度と時間により調整することができる。この場合もまた、使用する主素材により透湿性が異なるので、自由体積調整により好ましい範囲にすることが可能である。保護フィルムの親疎水性は、添加剤により調整することができる。上記自由体積中に親水的添加剤を添加することで透湿性は高くなり、逆に疎水性添加剤を添加することで透湿性を低くすることができる。

【0064】〔液晶表示装置〕本発明の偏光板は、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。本発明の偏光板はその光学異方性層を液晶セル面側に配置して使用することが好ましい。液晶セルには種々のモードが存在する。STNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに $180^\circ \sim 270^\circ$ にねじれ配向している。また、TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに $60 \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。STNモード、およびTNモードの液晶セルは、黒白、およびカラー液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（１）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（２）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97, Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（３）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会予稿集58～59（1998）記載）および（４）SURVIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が含まれる。OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶

(12)

特開2003-156605

22

セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0065】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

【0066】（光散乱フィルムHKF-01の作製）光散乱層を構成する透光性樹脂バインダーは、開始剤含有シリカ分散ハードコート液（デソライトZ-7526、JSR（株）製）を4.4質量部、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（日本化薬社製、KAYARAD DPHA）を3.3質量部、これらをエアディスペーターで攪拌しながらメチルイソブチルケトン3.9質量部に添加、溶解した。この液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。この溶液に透光性微粒子として、架橋スチレンビーズ（コールタール法での数平均粒径 $1.3 \mu\text{m}$ 、屈折率1.61）を1.1質量部、架橋スチレンビーズ（コールタール法での数平均粒径 $3.5 \mu\text{m}$ 、粒径の標準偏差は0.56で粒径の16%、屈折率1.61）を2.5質量部、添加、混合して調整したもの（ $6.5 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を含有する割合は2個/ $1 \times 10^8$ 個）を、トリアセチルセルロースフィルム（富士写真フイルム社製、TD-80U）上に、乾燥膜厚 $3.5 \mu\text{m}$ になるように塗工、溶剤乾燥後、 $160 \text{ W/cm}$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 $400 \text{ mW/cm}^2$ 、照射量 $300 \text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光散乱フィルム（HKF-01）を作製した。

【0067】HKF-01のヘイズ（曇価）を測定したところ、全ヘイズ値65%であり適度なヘイズとなった。また、表面凹凸を除くようにして内部ヘイズを評価したところ52%であった。なお表面粗さ $R_a$ は $0.22 \mu\text{m}$ であった。

【0068】（光散乱フィルムHKF-02の作製）光散乱層を構成する透光性樹脂バインダーは、開始剤含有酸化ジルコニウム分散ハードコート液（デソライトKZ-7114A、JSR（株）製）を3.9質量部、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（日本化薬社製、KAYARAD DPHA）を1.8質量部、これらをエアディスペーターで攪拌しながらメチルエチルケトン1.1質量部、メチルイソブチルケトン2.4質量部の混合液に添加溶解した。この液を塗布、紫外線硬化して得ら

(13)

特開2003-156605

23

れた塗膜の屈折率は1.61であった。この溶液に透光性微粒子として、PMMA（ポリメチルメタクリレート）ビーズ（コールタール法数平均粒径1.5 $\mu$ m、屈折率1.49）を5.5質量部、およびPMMA（ポリメチルメタクリレート）ビーズ（コールタール法数平均粒径3.0 $\mu$ m、屈折率1.49、粒径の標準偏差0.75（粒径の25%）、屈折率1.49）を3.5質量部、これらを混合して調整したもの（6.0 $\mu$ m以上の粗大粒子を含有する割合は1個/1 $\times 10^8$ 個）を、トリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製、TD-80U）上に、乾燥膜厚4.0 $\mu$ mになるように塗工、溶剤乾燥後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光散乱フィルム（HKF-02）を作製した。

【0069】HKF-02のヘイズ（曇価）を測定したところ、全ヘイズ値53%であり適度なヘイズとなった。また、表面凹凸を除くようにして内部ヘイズを評価したところ36%であった。なお表面粗さは0.10 $\mu$ mであった。

【0070】（光散乱フィルムHKF-03の作製）光散乱層を構成する透光性樹脂バインダーは、開始剤含有シリカ分散ハードコート液（デソライトZ-7526、JSR（株）製）を44質量部、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（日本化薬社製、KAYARAD DPHA）を3質量部、これらをエアディスパで攪拌しながらメチルイソブチルケトン39質量部に添加、溶解した。この液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。この溶液に透光性微粒子として、架橋スチレンビーズ（コールタール法数平均粒径1.3 $\mu$ m、屈折率1.61）を17質量部、架橋スチレンビーズ（コールタール法数平均粒径3.8 $\mu$ m、粒径の標準偏差0.95（粒径の25%）、屈折率1.61）を3質量部、添加、混合して調整したもの（6.8 $\mu$ m以上の粗大粒子を含有する割合は4個/1 $\times 10^8$ 個）を、トリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製、TD-80U）上に、乾燥膜厚4.0 $\mu$ mになるように塗工、溶剤乾燥後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光散乱フィルム（HKF-03）を作製した。

【0071】HKF-03のヘイズ（曇価）を測定したところ、全ヘイズ値75%であり適度なヘイズとなった。また、表面凹凸を除くようにして内部ヘイズを評価したところ68%であった。なお、表面粗さは0.96 $\mu$ mであった。

【0072】（光散乱フィルムHKF-H1の作製）光散乱層を構成する透光性樹脂バインダーは、開始剤含有

24

酸化ジルコニウム分散ハードコート液（デソライトKZ-7114A、JSR（株）製）を39質量部、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（日本化薬社製、KAYARAD DPHA）を18質量部、これらをエアディスパで攪拌しながらメチルエチルケトン11質量部、メチルイソブチルケトン24質量部の混合液に添加溶解した。この液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。この溶液に透光性微粒子として、PMMA（ポリメチルメタクリレート）ビーズ（コールタール法数平均粒径1.0 $\mu$ m、屈折率1.49）を21質量部、およびPMMA（ポリメチルメタクリレート）ビーズ（コールタール法数平均粒径1.9 $\mu$ m、屈折率1.49、粒径の標準偏差0.57（粒径の30%）、屈折率1.49）を9質量部、これらを混合して調整したもの（4.9 $\mu$ m以上の粗大粒子を含有する割合は215個/1 $\times 10^8$ 個）を、トリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製、TD-80U）上に、乾燥膜厚4.0 $\mu$ mになるように塗工、溶剤乾燥後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光散乱フィルム（HKF-H1）を作製した。

【0073】村上色彩技術研究所製HR-100を用いて、HKF-H1のヘイズ（曇価）を測定したところ、28%であった。また、表面凹凸を除くようにして内部ヘイズを評価したところ14%であった。なお、表面粗さは0.01 $\mu$ mであった。

【0074】（光散乱フィルムHKF-02の作製）光散乱層を構成する透光性樹脂バインダーは、開始剤含有シリカ分散ハードコート液（デソライトZ-7526、JSR（株）製）を44質量部、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（日本化薬社製、KAYARAD DPHA）を3質量部、これらをエアディスパで攪拌しながらメチルイソブチルケトン39質量部に添加、溶解した。この液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。この溶液に透光性微粒子として、スチレンビーズ（コールタール法数平均粒径1.7 $\mu$ m、屈折率1.60）を17質量部、スチレンビーズ（コールタール法数平均粒径3.9 $\mu$ m、粒径の標準偏差1.17（粒径の30%）、屈折率1.60）を8質量部、添加、混合して調整したもの（6.9 $\mu$ m以上の粗大粒子を含有する割合は1034個/1 $\times 10^8$ 個）を、トリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製、TD-80U）上に、乾燥膜厚5.0 $\mu$ mになるように塗工、溶剤乾燥後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光散乱フィルム（HKF-H2）を作製した。



(14)

特開2003-156605

25

26

【0075】HKF-H2のヘイズ（曇価）を測定したところ、全ヘイズ値9.3%であった。また、表面凹凸を除くようにして内部ヘイズを評価したところ8.2%であった。なお、表面粗さは0.16μmであった。

\*の成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0077】

【0076】（セルロースアセテート溶液の調製）下記\*

セルロースアセテート溶液組成

・酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
・トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7.8質量部
・ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3.9質量部
・メチレンクロライド（第1溶媒）	300質量部
・メタノール（第2溶媒）	54質量部
・1-ブタノール（第3溶媒）	11質量部

【0078】別のミキシングタンクに、レターデーション上昇剤（スミソルブTM165-F 住友化学製）16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液47.5質量部に上記レターデーション上昇剤溶液2.5質量部を混合し、充分に攪拌してドーパを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.0質量部であった。作製したセルロースアセテートフィルム（CAF-※

※01）について、エリアソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長633nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。Reは10nmで、Rthは81nmであった。

【0079】（セルロースアセテート溶液の調製）下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

・セルローストリアセテート（置換度2.82、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度 305mPa・s、平均粒子径1.5mmであって標準偏差0.5mmである粉体）

・酢酸メチル	20質量部
・アセトン	58質量部
・メタノール	5質量部
・エタノール	5質量部
・ブタノール	5質量部
・可塑剤A（ジトリメチロールプロパンテトラアセテート）	1.2質量部
・可塑剤B（トリフェニルホスフェート）	1.2質量部
・UV剤a：（2,4-ビス（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン	0.2質量部
・UV剤b：2（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール	0.2質量部
・UV剤c（2（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール	0.2質量部
・C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-P(=O)(OK) <sub>2</sub> （剥離剤）	0.02質量部
・クエン酸（剥離剤）	0.02質量部
・微粒子（シリカ（粒径20nm）、モース硬度 約7）	0.05質量部

【0080】なお、ここで使用したセルローストリアセテートは、残存酢酸量が0.01質量%以下であり、Caが0.05質量%、Mgは0.007質量%であり、さらにFeは5ppmであった。また6位アセチル基は0.95であり全アセチル中の32.2%であった。また、アセトン抽出分は11質量%、質量平均分子量と数★50

★平均分子量の比は0.5であり、分布の均一なものであった。また、イエローネスインデックスは0.3であり、ヘイズは0.08、透明度は93.5%であり、Tgは160℃、結晶化発熱量は6.2J/gであった。

【0081】別のミキシングタンクに、レターデーション上昇剤（スミソルブTM165-F 住友化学製）1



(15)

特開2003-156605

27

6質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液475質量部に上記レターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドーブを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.0質量部であった。作製したセルロースアセテートフィルム(CAF-02)について、エリブソメーター(M-150、日本\*

・ゼラチン  
・ホルムアルデヒド  
・サリチル酸  
・アセトン  
・メタノール  
・メチレンクロライド  
・水

0.542質量部  
0.136質量部  
0.160質量部  
39.1質量部  
15.8質量部  
40.6質量部  
1.2質量部

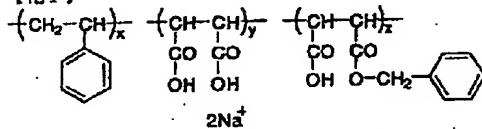
【0083】さらにその上に下記組成の塗布液を7cc※ ※/m<sup>2</sup>塗布乾燥した。

・アニオン性下記共重合体(x:y:z=50/25/25質量比)

0.079質量部  
1.01質量部  
20質量部  
87.7質量部  
4.05質量部

【0084】

【化1】



バック層塗布液組成物

・セルロースジアセテート(酢化度55%)      0.656質量部  
・シリカ系マツト剤(平均粒径1μm)      0.065質量部  
・アセトン      67.9質量部  
・メタノール      10.4質量部

【0087】(配向膜層の作製)このセルロースアセテートフィルム(CAF-01)のゼラチン層上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに9

☆0℃の温風で150秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルム(CAF-01)の長手方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

【0088】

配向膜塗布液組成

・下記構造の変性ポリビニルアルコール      8質量部  
・PVA217(クラレ製)      2質量部  
・水      371質量部  
・メタノール      119質量部  
・グルタルアルデヒド(架橋剤)      0.5質量部

【0089】

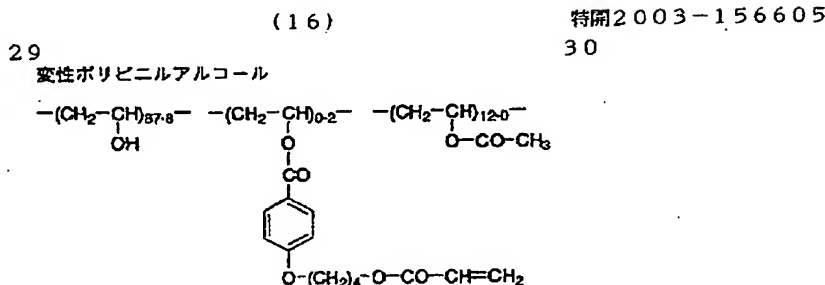
◆ ◆ 【化2】

\*分光(株)製)を用いて、波長633nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。Reは10nmで、Rthは81nmであった。

【0082】(下塗り層の作製)前記で作製したセルロースアセテートフィルム(CAF-01)に下記組成の塗布液を28cc/m<sup>2</sup>塗布乾燥し、0.1μmの下塗り層を塗設した。

★【0085】さらに上記と反対側の層に下記組成の塗布液を25cc/m<sup>2</sup>塗布乾燥し、バック層を設けた。

【0086】

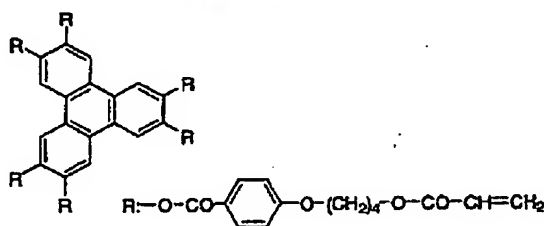


【0090】(光学異方性層の形成) 配向膜上に、下記構造のディスコティック液晶性化合物41.01g、エチレンオキサ이드変成トリメチロールアプロバントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)2.03g、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート(KYARAD DPHA 日本化薬製)2.03g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0、2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.23g、光重合開始剤(イルガキュア-907、チバガイギー社製)1.35g、増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解し、ディスコティック液晶性化合物を

10\*た塗布液を、#4のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、上記ディスコティック液晶性化合物を配向させた。次に、80℃の雰囲気下のもと、膜面温度が約100℃の状態では20 W/cm<sup>2</sup>高圧水銀灯を用いて、0.4秒間UV照射しディスコティック液晶性化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成した。波長633 nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値は48 nmであった。また、ディスコティック化合物の円盤面と第1透明支持体面との間の角度(傾斜角)は平均で42°であった。

【0091】

【化3】



【0092】次に、上記フィルムを用いて偏光板を作成し、液晶表示装置での評価を実施した。

【0093】＜視認側偏光板 SHB-01の作製＞延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。HKF-01に酸化处理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、HKF-01の透明基材フィルム（トリアセチルセルロース）が偏光膜側となるように偏光膜の片面に貼り付けた。また、上記で作成した液晶性化合物からなる光学異方性層を有するセルロースアセテートフィルムを1.5Nの水酸化カリウム／（水／IPA／PG＝14／86／15容量％）溶液を用いて両面ケン化处理し、その後、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記セルロースアセテートフィルムが偏光膜側となるように反対側に貼り付けた。このようにして視認側偏光板（SHB-01）を作製した。偏光膜の透過軸と前記で作製した光学異方性層の遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と前記透明基材フィルムの遅相軸とは、直交する※50

※ように配置した。

【0094】＜視認側偏光板 SHB-02、03の作製＞HKF-01と同様にしてHKF-02とHKF-03から視認側偏光板（SHB-02、SHB-03）を作製した。

【0095】＜視認側偏光板 SHB-H1、H2の作製＞HKF-01と同様にしてHKF-H1とHKF-H2から視認側偏光板（SHB-H1、SHB-H2）を作製した。

【0096】＜バックライト側偏光板 BHB-01の作製＞延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。市販のトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム製 フジタックT D80）に餘化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片面に貼り付けた。また、透明フィルム支持体上に液晶性化合物からなる光学異性層を有する光学補償フィルムVWSA12B（富士写真フィルム製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール

(17)

特開2003-156605

31

系接着剤を用いて、WVSA12Bの透明フィルム支持体が偏光膜となるように反対側に貼り付けた。このようにしてバックライト側偏光板(BHB-01)を作製した。

【0097】〔実施例1〕TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに偏光板(SHB-01)を、光学補償フィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側に貼り付けた。またバックライト側には、光学異方性層が液晶セル側となるように粘着剤を介してバックライト側偏光板(BHB-01)を貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

【0098】〔実施例2〕SHB-01に代えてSHB-02を使う以外は実施例1と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0099】〔実施例3〕SHB-01に代えてSHB-03を使う以外は実施例1と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0100】〔比較例1〕SHB-01に代えてSHB-H1を使う以外は実施例1と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0101】〔比較例2〕SHB-01に代えてSHB-H2を使う以外は実施例1と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0102】〔比較例3〕TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに市販の偏光板(サンリツ製LL-82-12WNA)を貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

【0103】得られた偏光板、光散乱フィルムおよび装置について、以下の項目の評価を行った。結果を表1および表2に示した。

(17)

32

# \* (1) 光散乱フィルムの光散乱層

## (1-1) ヘイズ

ヘイズメーターNDH-1001DP(日本電色工業(株)製)を用い、光散乱層の内部ヘイズ $h_i$ は凹凸面に透光性樹脂バインダーを塗設して表面凹凸を除くようにして測定した。表面ヘイズ $h_s$ は全ヘイズから内部ヘイズ $h_i$ を差し引いて算出した。

## (1-2) 表面粗さRa

得られたフィルムの表面粗さは表面粗さ計SE-3C

(小坂研究所製)に従って測定した。

## 【0104】(2) 透光性拡散剤

### (2-1) 数平均粒径、粒径標準偏差

マスターサイザーX(MALVERN社製)を用いて測定した。

### (2-2) 粗大粒子数

下記方法で得られたブツ状故障の個数および光学顕微鏡観察の結果から、個数平均粒径より3.0 $\mu$ m以上大きな粗大粒子を含有する割合を算出した。

### ・ブツ状故障

20 各サンプルの基材の塗布層を設けた面の反対面を黒色インキで黒塗りし、塗布面側を上にして目視、光学顕微鏡(倍率:50倍)による面状検査を行い、1平方メートルあたりの目視可能なぶつ状故障の内の樹脂粒子起因のもの(光学顕微鏡により確認)の数をカウントした。

## 【0105】(3) 視野角

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。

## 【0106】(4) 液晶表示装置の面状

15インチサイズの液晶表示装置を作製し、10倍ルーペで識別できる面状故障の数を評価した。

## 【0107】

### 【表1】

液晶表示装置	光散乱フィルム種類	透光性樹脂粒子			光散乱層		
		数平均粒径( $\mu$ m)	標準偏差/平均粒径(%)	粗大粒子数(個/ $1 \times 10^4$ )	内部ヘイズ $h_i$ (%)	合計ヘイズ $h_i+h_s$ (%)	表面粗さRa( $\mu$ m)
実施例							
1	HXP-01	3.5	16	2	52	65	0.22
2	HXP-02	3.0	25	1	36	53	0.10
3	HXP-03	3.8	25	4	68	75	0.96
比較例							
1	HXP-H1	1.9	30	215	14	28	0.01
2	HXP-H2	3.9	30	1034	82	93	0.16
3	—	—	—	—	—	—	—

【0108】

※ ※ 【表2】

(18)

特開2003-156605

33

34

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比 $\geq 10$ 、 階調反転のない範囲）			液晶表示装置の 面状	視認側の 偏光板
	上	下	左右		
実施例					
1	80°	75°	160°	良好	SHB-01
2	75°	65°	160°	良好	SHB-02
3	80°	70°	165°	良好	SHB-03
比較例					
1	70°	55°	140°	面状欠陥 8ヶ所	SHB-H1
2	70°	55°	145°	面状欠陥 15ヶ所	SHB-H2
3	50°	25°	110°	面状欠陥 1ヶ所	LL-82-12WNA

(注) 黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0109】表に示される結果から、本発明の光散乱フィルムを使用した偏光板、液晶表示装置は優れた視野角特性を有すること、特に下方向視野角が拡大していることに加え、面状欠陥がなく、優れた表示品位であることが明らかである。

【0110】

【発明の効果】本発明の光散乱フィルムを使用した偏光板を配置した液晶表示装置は、液晶パネルの厚みを厚くすることなく、視野角（特に下方向）が拡大し、視角変化による、コントラスト低下、階調または黒白反転、および色相変化等がほとんど発生することがない。さらに、本発明の光散乱フィルムを使用した偏光板には粗大粒子によるブツ状の面状欠陥がなく、その結果本発明の\*

\*液晶表示装置は表示品位にも優れている。

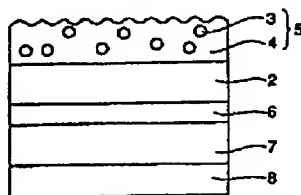
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい偏光板の層構成を模式的に示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 2 透明基材フィルム
- 3 透光性拡散剤
- 4 透光性樹脂バインダー
- 5 光散乱層
- 6 偏光子
- 7 透明基材フィルム
- 8 光学異方性層

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H042 BA02 BA04 BA15 BA20  
2H049 BA02 BA06 BA42 BB03 BB33  
BB63 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FA31X FA37X FB02 FC18  
FD06